

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138314  
(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl. C08F 6/22  
C08F 6/22

(21)Application number : 05-307198 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
(22)Date of filing : 12.11.1993 (72)Inventor : KITAYAMA TSUTOMU  
TAKAMI NOBUYASU  
URABE KENICHI  
FUKUDA TEIZO

## (54) METHOD FOR COAGULATING POLYMERIC LATEX

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make it possible to control to an arbitrary particle diameter and obtain polymer particles having uniform diameter with minimized amount of fine particles by coagulating a polymeric latex at a specified coagulation temperature, at a specified concentration of a coagulant and under specified agitating conditions.

**CONSTITUTION:** A polymeric latex consisting of a vinyl polymer and/or a rubber modified vinyl polymer and having a rubbery polymer content of 0 to below 60wt.% is coagulated under the following conditions. (i) The coagulation temperature satisfies the formula:  $(T_m - 20^\circ\text{C}) \leq \text{coagulation temperature} \leq (T_m + 30^\circ\text{C})$ , wherein  $T_m$  is the softening point ( $^\circ\text{C}$ ) of recovered polymer. (ii) The coagulant comprises a salt, and the coagulant concentration satisfies the formulas:  $C \leq \text{coagulant concentration (mmol/l)} \leq C + 2000$  when the cation of the coagulant is monovalent; and  $C \leq \text{coagulant concentration (mmol/l)} \leq C + 30$  when the cation of the coagulant is divalent. (iii) The polymeric latex contacts the coagulant by agitation under such conditions that the peripheral speed of the tips of agitating blades satisfies the formula:  $10 \leq \text{the peripheral speed} \leq 500(\text{cm/S})$ .

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138314

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 08 F 6/22

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

MFK

MFT

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平5-307198

(22) 出願日

平成5年(1993)11月12日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 北山 勉

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 高見 信安

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 占部 健一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体ラテックスの凝固方法

(57) 【要約】

【目的】 重合体ラテックスから微粉粒子の含有が少ない重合体の凝固方法を提供することを目的とする。

【構成】 重合体ラテックスを特定の凝固温度、特定の凝固剤濃度および特定の攪拌条件で凝固することを特徴とする凝固方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル系重合体および／またはゴム変性ビニル系重合体からなり、かつゴム状重合体の含量が0～60重量%未満である重合体ラテックス(A)を、下記の(イ)、(ロ)および(ハ)の条件で凝固することを特徴とする重合体ラテックスの凝固方法。

(イ) 凝固温度(℃)

$(T_m - 20^\circ\text{C}) \leq \text{凝固温度} \leq (T_m + 30^\circ\text{C})$

ただし、 $T_m$ ；回収される重合体の軟化点(℃)

(ロ) 凝固剤濃度

凝固剤が塩であって、

その凝固剤の陽イオンが1価のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 2000$ 、

その凝固剤の陽イオンが2価のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 30$ 、

その凝固剤の陽イオンが3価のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 10$ 、

凝固剤が酸のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 30$

ただし、 $C$ ；凝析値( $\text{mmol/l}$ )

(ハ) 重合体ラテックスと凝固剤は攪拌下に接触し、その攪拌翼の先端の周速が

$10 \leq \text{周速} \leq 500 (\text{cm/s})$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、乳化重合などで得られる重合体ラテックスから重合体を回収する重合体の凝固方法に関し、さらに詳しくは、任意の粒子径にコントロールすることができ、かつ微粉粒子が少なく、粒径のそろった重合体粒子を得る重合体ラテックスの凝固方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に乳化重合法で製造された重合体ラテックスから粉末状重合体を回収するには、該重合体ラテックスに凝固液を添加し、重合体ラテックスを凝固させることが必要である。かかる重合体ラテックスを凝固させる最も一般的な方法として、該重合体ラテックスと凝固液とを連続的に凝固槽に供給して、凝析、凝集を行なう方法が知られている。しかし、この方法によると微粉が生成する問題点がある。微粉が多いと粉塵爆発の恐れ、炭化特性の低下による火災爆発の恐れといった安全性の問題点、また粉舞いなどによる環境悪化の問題点、さらに脱水性低下、取り扱いにくいなど、生産性が低下するという問題点がある。

【0003】第2の方法として、該重合体ラテックスを脱水スリット付の二軸押出機に凝固液と共にフィードする方法が知られている(特公昭59-37021号公報)。しかし、この方法では回収重合体を十分に水洗できないため、石鹼、凝固剤が最終製品にまで残り、重合体の品質を低下させるという問題点がある。

【0004】第3の方法として、凝固剤を凝固室内にガス状またはミスト状に噴霧させて、重合体ラテックスの液滴と空間で接触させ、凝固する方法がある(特開昭58-87102号公報)。しかし、この方法では、気相中をラテックス液滴が落下する短時間内に十分な硬さになるまでラテックスを凝固させる必要があるので、比較的大きな粒径を得るために塔高の高い凝固塔が必要とされ、設備費が大となり、また噴霧時の塔内のガスの偏流によりラテックスが壁に付着しやすく、あるいは凝固粒子が気相中に落下し、水相へ衝突する際の衝撃により粒子がこわれ、微粉を生じやすいため、 $300 \mu\text{m}$ 以上の粒子を得ることが困難であるなどの欠点がある。

【0005】第4の方法として、該重合体ラテックスを緩凝集する方法がある(特公平3-51728)。しかし、この方法においては、ゴム状重合体が60%未満のゴム変性重合体ラテックスに適用すると、カサ密度が低いという欠点を有する。また、これらのいずれの方法においても、凝固粒子径をコントロールすることはできない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の背景になされたもので、微粉が少なく、取り扱いが容易で生産性に優れ、そして、品質の優れた重合体粒子を任意の粒子径にコントロールして回収できる重合体ラテックスの凝固方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者は、上記した課題を解決するため鋭意検討した結果、凝固工程における凝固剤濃度、凝固温度および攪拌条件を特定範囲に限定することで、その課題の解決を達成し得ることを見い出し、本発明に到達したのである。

【0008】本発明は、ビニル系重合体および／またはゴム変性ビニル系重合体からなり、かつゴム状重合体の含有量が0～60重量%未満である重合体ラテックス(A)を、下記の(イ)、(ロ)および(ハ)の条件で凝固することを特徴とする重合体ラテックスの凝固方法

(イ) 凝固温度(℃)

$(T_m - 20^\circ\text{C}) \leq \text{凝固温度} \leq (T_m + 30^\circ\text{C})$

ただし、 $T_m$ ；回収される重合体の軟化点(℃)

(ロ) 凝固剤濃度

凝固剤が塩であって、

その凝固剤の陽イオンが1価のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 2000$ 、

その凝固剤の陽イオンが2価のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 30$ 、

その凝固剤の陽イオンが3価のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 10$ 、

凝固剤が酸のとき、

$C \leq \text{凝固剤濃度 (mmol/l)} \leq C + 30$

ただし、 $C$ ；凝析値( $\text{mmol/l}$ )

(ハ) 重合体ラテックスと凝固剤は攪拌下に接触し、その攪拌翼の先端の周速が

$10 \leq \text{周速} \leq 500 (\text{cm/S})$

を提供するものである。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の(イ)、(ロ)で示されている軟化点( $T_m$ )および凝析値の求め方について、まず説明する。軟化点( $T_m$ )は、凝固に供される重合体ラテックスから重合体をあらかじめ回収し、乾燥後の重合体を用いて、JIS K 7206の方法に従って、ビカット軟化点を測定し、この値を本発明の軟化点( $T_m$ )とする。凝析値

(C)は、凝固に供される重合体ラテックスと凝固に使用される凝固剤を用いて、下記に示す方法で求めた。重合体ラテックスを濃度が0.20%となるように水で希釈する。この重合体ラテックス10ccを試験管にとり、種々の濃度の凝固剤水溶液10ccを加え、よく混合して30°Cの恒温槽中に静置した。1時間後の沈殿生成の有無を調べ、沈殿が生ずる最低濃度(混合後のmm o 1/1)を凝析値とした。

【0010】本発明の重合体ラテックス(A)は、ビニル系重合体ラテックスおよび/またはゴム変性ビニル系重合体ラテックスからなる、通常、乳化重合によって得られるこれらのビニル系重合体ラテックスは、下記に示すビニル系单量体またはそれと共に重合可能な单量体とを重合することで得られる。ゴム変性ビニル系重合体ラテックスは、下記に示すゴム状重合体の存在下に、下記に示すビニル系单量体またはそれと共に重合可能な单量体とを重合して得られる。

【0011】ビニル系单量体としては特に限定するものでないが、例えばアクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸; メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル系单量体; メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル系单量体; アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン系单量体; スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系单量体; 塩化ビニル、臭化ビニルなどのハログン化ビニル系单量体など種々の单量体が挙げられ、これらは2種以上を併用することもできる。好ましいビニル系单量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ビニルシアン系单量体、芳香族ビニル系单量体が挙げられる。

【0012】共重合可能な他の单量体としては、例えばマレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系单量体が挙げられる。マレイミド系单量体を用いると耐熱性が向上し、耐熱性の優れた重合体が得られる。

【0013】ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン系共重合体(スチレン含量5~60重量%が好ましい。)、スチレン-イソブレン系共重

合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-ポリエン系共重合体、アクリル系ゴム、ブタジエン-アクリル系共重合体、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンプロック共重合体、水素化ブタジエン系重合体、エチレン系アイオノマー、シリコン系ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は1種または2種以上で用いられる。好ましいゴム状重合体としては、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン系共重合体、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム(特に不飽和基含有シリコン系ゴムが好ましい。)が挙げられる。

【0014】ゴム変性ビニル系重合体の製造に用いられる上記のゴム状重合体は、ラテックス状のものが用いられる。重合体ラテックス(A)の重合体としては、例えばアクリル樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、( $\alpha$ -メチル)スチレン-(アクリロニトリル)-マレイミド系单量体系共重合体など、およびABS樹脂、MBS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂などのゴム変性ビニル系重合体などの樹脂状重合体が挙げられる。重合体ラテックス(A)重合体中のゴム状重合体の含量は60重量%未満、好ましくは55重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。特に45重量%以下、就中40重量%以下のものを用いると、本発明の目的・効果が一段と発揮される。

【0015】本発明の凝固剤としては、通常、ラテックスの凝固に用いられているものが使用でき、例えば、塩酸および硫酸などの無機酸、酢酸および蟻酸などの有機酸またはこれらの酸の金属塩であり、そのほかに高分子凝集剤などを併用することもできる。上記の金属塩としては、例えば塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられる。本発明においては、多価金属塩および無機酸が好ましい。さらに好ましくは、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸が挙げられる。上記の高分子凝集剤としては、例えばポリアクリルアミドが挙げられる。また、塩および酸は併用して用いることもできる。

【0016】本発明の目的は、下記の(イ)、(ロ)および(ハ)の条件で重合体ラテックスを凝固することを達成される。(イ)の凝固温度は、“ $(T_m - 20^\circ\text{C}) \leq \text{凝固温度} \leq (T_m + 30^\circ\text{C})$ ”であり、好ましくは“ $(T_m - 10^\circ\text{C}) \leq \text{凝固温度} \leq (T_m + 10^\circ\text{C})$ ”である。(軟化点-20°C)の温度を超えて低い温度では微粉が生成し、一方、(軟化点+30°C)の温度を超えて高い温度では凝固粒子が融着しやすく、粗粒子が発生したり、また凝固スラリー濃度を上げられない。

【0017】(ロ)の凝固剤濃度は、凝固剤が塩のとき、その凝固剤陽イオンが1価のとき、 $C \leq \text{凝固剤濃度} \leq C + 2000$ 、好ましくは $C \leq \text{凝固剤濃度} < C + 1400$ 、さらに好ましくは $C \leq \text{凝固剤濃度} < C + 700$ である。凝固剤陽イオンが2価のとき、 $C \leq \text{凝固剤濃度} \leq$

$C + 30$ 、好ましくは  $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 20$ 、さらに好ましくは  $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 10$  である。凝固剤陽イオンが 3 倍のとき、 $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 10$ 、好ましくは  $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 5$ 、さらに好ましくは  $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 3$  である。 $C$  値未満の凝固剤濃度では、凝固が十分に起きず未凝固の状態となる。凝固剤陽イオンが 1 倍、2 倍、3 倍のとき、それぞれの凝固剤濃度 ( $C + 2000$ )、( $C + 30$ )、( $C + 10$ ) を超えると微粒子が生成する。凝固剤が酸のときは、 $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 30$ 、好ましくは  $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 20$ 、さらに好ましくは  $C \leq$  凝固剤濃度  $\leq C + 10$  である。 $C$  値未満の凝固剤濃度では、凝固が十分に起きず未凝固の状態となる。酸の凝固剤濃度が ( $C + 30$ ) を超えると微粒子が生成する。

【0018】1 倍、2 倍、3 倍の陽イオンを含む凝固剤および酸の 2 種以上を混合して使用する場合の好ましい凝固剤濃度は、下記の方法で求められる。1 倍の陽イオンを含む凝固剤の凝析値を  $C_1$  ( $\text{mmol/l}$ )、使用する濃度を  $A$  ( $\text{mmol/l}$ )、2 倍の陽イオンを含む凝固剤の凝析値を  $C_2$  ( $\text{mmol/l}$ )、使用する濃度を  $B$  ( $\text{mmol/l}$ )、3 倍の陽イオンを含む凝固剤の凝析値を  $C_3$  ( $\text{mmol/l}$ )、使用する濃度を  $C$  ( $\text{mmol/l}$ )、凝固剤が酸でその凝析値が  $C_4$  ( $\text{mmol/l}$ )、使用する濃度を  $D$  ( $\text{mmol/l}$ ) のとき、凝固剤濃度は 2 倍の凝固剤に換算した換算凝固剤濃度  $C_{\text{conv}}$  で表わす。すなわち、

$$C_{\text{conv}} = A (C_2 / C_1) + B + C (C_2 / C_3) + D (C_2 / C_4)$$

この換算凝固剤濃度を使って、所定の割合に混合された凝固剤の凝析値 ( $C_{\text{mix}}$ ) を求める。そして、この場合、次の条件で凝固する。

$$C_{\text{v}} \leq \text{換算凝固剤濃度} \leq C_{\text{v}} + 30$$

【0019】また、(ハ) の攪拌条件は、攪拌翼先端の周速が  $10 \leq$  周速  $\leq 500$  ( $\text{cm/S}$ )、好ましくは  $60 \leq$  周速  $\leq 360$  ( $\text{cm/S}$ )、さらに好ましくは  $80 \leq$  周速  $\leq 300$  ( $\text{cm/S}$ )、特に好ましくは  $100 \leq$  周速  $\leq 250$  ( $\text{cm/S}$ ) である。周速が  $10 \text{ cm/S}$  未満では大きなかたまりが生成してしまう。また、周速が  $500 \text{ cm/S}$  を超えると微粉が生成してしまい、目的を達成できない。

【0020】また、凝固した粒子の機械的強度およびカサ密度などの粉体特性を改善するために、凝固粒子を加熱処理することができる。この好ましい加熱処理条件は、 $T_m \leq$  処理温度  $\leq T_m + 50$ 、さらに好ましくは  $T_m + 10 \leq$  処理温度  $\leq T_m + 40$  である。 $T_m$  より低いと加熱処理の効果が小さくなり、カサ密度の増加、回収凝固粒子中の含水率の低減の効果が現われない。 $T_m + 50^\circ\text{C}$  を超えると凝固粒子同士が融着してかたまりとなり、安定運転ができない。また、スラリー濃度を上げられない。また、この加熱処理時間は 5 分  $\leq$  処理時間  $\leq 1$

20 分である。好ましくは 10 分  $\leq$  処理時間  $\leq 60$  分である。5 分より短いと加熱処理の効果が小さく、カサ密度の増加、回収凝固粒子中の含水率の低減の効果が現われない。120 分を超えると樹脂の色相など物性を損なうし、装置が大きくなり経済的でない。

【0021】本発明では、従来行なわれていた方法に比べ凝固剤の量が少ないため、未凝固ラテックスがわずかに残るときがあって、微粉の発生、後工程の脱水機の口布目詰り発生などの点で好ましくない場合がある。この場合、凝固槽と加熱処理槽との間に、さらに凝固剤を追加添加して完全に凝固を終わらせるのが好ましい。追加する凝固剤の量としては、凝固剤が塩であって、その凝固剤の陽イオンが 1 倍のとき、系中濃度が  $200 \text{ mmol/l}$  以上、2 倍のとき、系中濃度が  $5 \text{ mmol/l}$  以上、3 倍のとき、系中濃度が  $2 \text{ mmol/l}$  以上、凝固剤が酸のとき、系中濃度が  $5 \text{ mmol/l}$  以上増加するように、凝固剤を添加することが好ましい。

【0022】本発明の重合体ラテックスの凝固方法のプロセスについては特に制限するものではなく、一般に行なわれている方法で行なうことができる。凝固方法の一例を示す。重合体ラテックスと凝固剤（水溶液）と必要に応じて水のそれを、連続的あるいは回分的に本発明の（ロ）の条件になるよう供給し、凝固スラリーを得る。この凝固スラリーを得るとときの本発明の（ハ）の混合攪拌は、それぞれの成分の供給時および供給後に行なわれる。凝固スラリーは本発明の（イ）の凝固温度で加熱するが、この加熱は上記各成分の供給中および供給後に行なわれる。加熱中は凝固スラリーの重合成分がよく分散するように凝固スラリーを攪拌する。この加熱により重合体粒子が凝集し、凝集重合体粒子が生成する。そして、この攪拌に用いられる攪拌翼の形状は特に制限されるものではなく、バドル翼、ターピン翼、プロペラ翼、ゲートタイプ翼など一般的に用いられる翼が使用できる。

【0023】本発明は凝固スラリー中の上記凝集重合体粒子を分離し、必要に応じて水洗、乾燥し、乾燥重合体粒子とすることができる。分離の方法としては、例えば下記の方法が挙げられる。すなわち、水平ベルトフィルター、遠心脱水機などにより、脱水、洗浄および分離することができる。さらに、フランクドライヤーや流動乾燥機にて乾燥して、乾燥重合体粒子として回収することができる。また、凝固スラリーをそのまま、あるいは水平ベルトフィルター、遠心脱水機などにて脱水した後、脱水スリット付二軸押出機にて乾燥することができる。本発明による凝集重合体粒子は微粉粒子が少ないので、上記方法において通常発生する問題点、すなわち、  
① 水平ベルトフィルター、遠心脱水機の濾布の目詰り、  
② 二軸押出機の入口部での噛み込み不良による低吐出量、

③ 二軸押出機の脱水スリットからの凝集粒子のもれを生ずることなく、脱水、乾燥することができる。

#### 【0024】

【実施例】以下に実施例により本発明の方法を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0025】粉体特性測定法

かさ密度：JIS-K-6721に基づいて測定する。

(単位 g/m<sup>3</sup>)

平均粒子径；粒子径が 1 0 0 0 μm までは、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製）により粒度分布を求める。

1 0 0 0 μm を超えるものについては、画像解析により求める。平均粒子径  $d_{w}$  は、この粒度分布の累積分布曲線から求めた 50 % の累積値の粒径である。

微粒子の有無；200 メッシュ金アミを通り抜ける樹脂量により求める。

#### 【0026】実施例1

重合体ラテックスとして、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルをポリブタジエン上にグラフト共重合したブタジエン 20 重量%、スチレン 18 重量%、アクリロニトリル 5 重量%、メチルメタクリレート 57 重量% よりなるグラフト共重合体ラテックスを原料とした。このグラフト共重合体ラテックスの固形分濃度は 30 重量% で、塩化カルシウム（凝固剤）水溶液を用いて測定された凝析値は 11 mmol/l、ビカット軟化点は 90 °C であった。凝固剤としては 2 % 塩化カルシウム水溶液を使用した。内容積 2 リットルの攪拌機付き凝固槽（2 段傾斜パドル翼、翼径 7.5 cm）で翼の先端周速 160 cm/S で攪拌した所に、連続的に上記ラテックスを 50 ml/min、2 % 塩化カルシウム水溶液を 13.3 ml/min、イオン交換水を 134.5 ml/min 添加した。凝固槽内の凝固剤濃度は 1.2 mmol/l であった。凝固槽の温度は、ジャケット加熱にて 95 °C にコントロールし、連続的に凝固を行なった凝固槽から連続的に排出される凝固スラリーを 110 °C にて 40 分間加熱処理した後、遠心分離機を用い、重合体成分の分離、水洗、脱水を行ない、湿粉を得た。この湿粉を乾燥し、乾燥重合体粒子を得た。結果を表 1 に示す。

#### 【0027】実施例2

凝固槽内の凝固剤濃度が 3.0 mmol/l となるように実施した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

#### 【0028】実施例3

凝固温度を 105 °C で実施した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

#### 【0029】実施例4

攪拌機の回転を下げ、先端の周速を 80 cm/S でした

以外は、実施例 1 と同様に実施した。

#### 【0030】実施例5

凝固終了後の加熱処理を 130 °C、40 分にした以外は、実施例 1 と同様に実施した。

#### 【0031】実施例6

凝固剤として硫酸を使用して、凝固剤濃度を 4 mmol/l にて実施した以外は、実施例 1 と同様に実施した。なお、凝析値は 2 mmol/l であった。

#### 【0032】実施例7

重合体ラテックスとして、アクリロニトリル 22 重量%、スチレン 1 重量%、α-メチルスチレン 7.6 重量%、メチルメタクリレート 1 重量% を共重合させたものを原料とした。この重合体ラテックスの固形分濃度は 30 重量% であった。塩化カルシウム（凝固剤）を用いて測定された凝析値は 3 mmol/l であった。ビカット軟化点は 115 °C であった。この重合体ラテックスを使用して、凝固温度 98 °C、凝固剤濃度 4 mmol/l、攪拌翼周速 200 cm/S となるように実施例 1 で使用した装置にて凝固した。加熱処理は 135 °C にて 60 分間実施した。結果を表 1 に示す。

#### 【0033】実施例8

凝固剤として塩化トナリウムを使用して、凝固剤濃度を 3.0 mmol/l にて実施した以外は、実施例 1 と同様に実施した。なお、凝析値は 260 mmol/l であった。

#### 【0034】実施例9

凝固剤として塩化アルミニウムを使用して、凝固剤濃度を 0.75 mmol/l にて実施した以外は、実施例 1 と同様に実施した。なお、凝析値は 0.68 mmol/l であった。

【0035】実施例 1 ~ 9 は本発明の範囲内で行なわれた例であり、微粉がなく、本発明の目的が達成されている。一方、比較例 1 は凝固温度が本発明の範囲未満であり、微粉が多い。比較例 2 は凝固温度が本発明の範囲を超えており、重合体粒子の融着がはげしく、運転が不能である。比較例 3 は凝固剤濃度が本発明の範囲未満であり、凝固がほとんど起こらない。比較例 4 は凝固剤濃度が本発明の範囲を超えた例であり、微粉が多い。比較例 5 は攪拌翼の周速が本発明の範囲未満であり、大きなかたまりが生成する。比較例 6 は攪拌翼の周速が本発明の範囲を超えており、微粉が生成してしまう。比較例 7 は加熱処理温度が低く、カサ密度が低い。比較例 8 は加熱処理時間が短く、カサ密度が低い。比較例 9 は凝固温度が低く、微粉が多い。

#### 【0036】

#### 【表1】

重合体 ビカツクス の解析 値 (mmol/l)	ビカツ 化点 (°C)	凝固剤 (%)	凝固温度 (°C)	凝固時間 (min)/1)	搅拌速度 (cm/s)	搅拌時間 (min)/1)	加热處理 (W×t)	平均粒子径 $d_{50}$ (μm)	カサ密度 (g/ml)	備考	
										実施例	比較例
1	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	1.2	16.0	110×40	2.25	0.35	0	
2	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	3.0	16.0	110×40	1.70	0.35	1	
3	11	90	CaCl <sub>2</sub>	105	1.2	16.0	110×40	4.50	0.36	0	
4	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	1.2	8.0	110×40	1.80	0.35	0	
5	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	1.2	16.0	130×40	2.10	0.39	0	
6	2	90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	4	16.0	110×40	1.90	0.34	0	
7	3	115	CaCl <sub>2</sub>	98	4	20.0	135×60	2.00	0.38	2	
8	260	90	NaCl	95	30.0	16.0	110×40	2.40	0.33	0	
9	0.68	90	AlCl <sub>3</sub>	95	0.75	16.0	110×40	2.20	0.34	2	
1	11	90	CaCl <sub>2</sub>	55	1.2	16.0	110×40	2.5	0.30	9.2	融着不確
2	11	90	CaCl <sub>2</sub>	130	1.2	16.0	—	—	—	—	未凝固多い
3	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	5	16.0	—	—	—	—	かたりが生ず
4	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	50	16.0	110×40	1.10	0.35	1.5	
5	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	1.2	8	—	—	—	—	
6	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	1.2	6.0	110×40	1.30	0.34	2.5	
7	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	1.2	1.6	88×40	2.00	0.18	0	
8	11	90	CaCl <sub>2</sub>	95	1.2	1.6	110×3	2.10	0.18	0	
9	3	115	CaCl <sub>2</sub>	80	4	20.0	135×40	1.20	0.35	2.2	

## 【0037】

【発明の効果】従来、重合体ラテックスから重合体を回収する方法として、一般には重合体ラテックスに凝固剤を加え、重合体を凝集させ、これを加熱し、重合体粒子を大きくし、これを分離機で分離し、粉末状の重合体を得ていたが、微粉粒子を多く含んでいるため、色々な問題が生じている。本発明は、従来一般に使用されている\*

\* 凝固剤濃度より低く、かつ特定範囲の凝固剤濃度と特定範囲の凝固温度および搅拌条件で凝固することで、粒径をコントロールして微粉粒子の発生を抑えたものである。本発明の凝固剤濃度範囲、搅拌条件および凝固温度範囲の条件で希望の粒径に粒径をコントロールして凝固することは全く新規である。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 貞三

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内